

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



REC'D 06 APR 2001

WIPO

PCT

PCT/JP00/08959

27.03.01

EKU 日本国特許庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

2000年 2月16日

出願番号

Application Number:

特願2000-037637

出願人

Applicant(s):

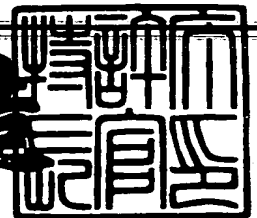
大日本印刷株式会社

PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1 (a) OR (b)

2001年 2月 9日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3006954

【書類名】 特許願  
【整理番号】 P000147  
【提出日】 平成12年 2月16日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 B32B 27/00

B32B 27/08

H01M 2/00

C09J 5/06

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区市ヶ谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷  
株式会社内

【氏名】 山下 力也

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区市ヶ谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷  
株式会社内

【氏名】 奥下 正隆

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区市ヶ谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷  
株式会社内

【氏名】 山田 一樹

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区市ヶ谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷  
株式会社内

【氏名】 宮間 洋

---

【特許出願人】

【識別番号】 000002897

【氏名又は名称】 大日本印刷株式会社

【代表者】 北島 義俊

【代理人】

【識別番号】 100111659

【弁理士】

【氏名又は名称】 金山 聡

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013055

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9808512

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリマー電池用包装材料およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも基材層、接着層、化成処理層、アルミニウム、化成処理層、接着樹脂層、最内樹脂層からなり、前記接着樹脂層が酸変性ポリプロピレン樹脂を主成分とし、前記最内樹脂層が少なくともエチレンとブテンとプロピレンの 3 成分共重合体からなるターポリマーを含み、接着樹脂層および最内樹脂層が共押出し製膜された層であることを特徴とするポリマー電池用包装材料。

【請求項 2】 化成処理がリン酸クロメート処理であることを特徴とする請求項 1 に記載のポリマー電池用包装材料。

【請求項 3】 前記接着樹脂が酸変性ポリプロピレン樹脂、最内層樹脂がエチレンとブテンとプロピレンの 3 成分共重合体からなるターポリマーであることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載のポリマー電池用包装材料。

【請求項 4】 前記接着樹脂が酸変性 PP 樹脂、ヒートシール性フィルム層がターポリマー樹脂を 5 % 以上含むポリプロピレン樹脂層からなることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載のポリマー電池用包装材料。

【請求項 5】 前記接着樹脂が酸変性 PP 樹脂、ヒートシール性フィルム層がターポリマー樹脂を 5 % 以上含むポリプロピレン樹脂層を少なくとも 1 層有する多層構成からなることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載のポリマー電池用包装材料。

【請求項 6】 前記接着樹脂がターポリマー樹脂を 5 % 以上含む酸変性 PP 樹脂からなることを特徴とする請求項 1 から請求項 5 に記載のポリマー電池用包装材料。

【請求項 7】 少なくとも基材層、接着層、アルミニウム、化成処理層、接着樹脂層、最内樹脂層からなり、前記接着樹脂層が酸変性ポリプロピレン樹脂を主成分とし、前記最内樹脂層が少なくともエチレンとブテンとプロピレンの 3 成分共重合体からなるターポリマーを含み、前記接着樹脂層および最内樹脂層が共押出し製膜された層であることを特徴とするポリマー電池用包装材料。

【請求項 8】 アルミニウムの両面に化成処理を施し、基材と前記化成処理を

施した一方の面とをドライラミネートした後、前記化成処理を施した他の面に接着樹脂、最内樹脂を共押出し製膜して積層体とし、得られた積層体を後加熱により、前記接着樹脂が、その軟化点以上になる条件で加熱することを特徴とするポリマー電池用包装材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、防湿性、耐内容物性を有する、固体有機電解質（高分子ポリマー電解質）を持つポリマー電池用包装材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリマー電池とは、リチウム2次電池ともいわれ、高分子ポリマー電解質を持ち、リチウムイオンの移動で電流を発生する電池であって、正極・負極活物質が高分子ポリマーからなるものを含むものである。

リチウム2次電池の構成は、正極集電材（アルミニウム、ニッケル）／正極活性物質層（金属酸化物、カーボンブラック、金属硫化物、電解液、ポリアクリロニトリル等の高分子正極材料）／電解質層（プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、炭酸ジメチル、エチレンメチルカーボネート等のカーボネート系電解液、リチウム塩からなる無機固体電解質、ゲル電解質）／負極活性物質（リチウム金属、合金、カーボン、電解液、ポリアクリロニトリルなどの高分子負極材料）／負極集電材（銅、ニッケル、ステンレス）及びそれらを包装する外装体からなる。

ポリマー電池の用途としては、パソコン、携帯端末装置（携帯電話、PDA等）、ビデオカメラ、電気自動車、エネルギー貯蔵用蓄電池、ロボット、衛星等に用いられる。

前記ポリマー電池の外装体としては、金属をプレス加工して円筒状または直方体状に容器化した金属製缶、あるいは、最外層、アルミニウム、シーラント層から構成される積層体を袋状にしたものが用いられていた。

【0003】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかるに、ポリマー電池の外装体として、次のような問題があった。金属製缶においては、容器外壁がリジッドであるため、電池自体の形状が決められてしまう。そのため、ハード側を電池にあわせる設計をするため、該電池を用いるハードの寸法が電池により決定されてしまい形状の自由度が少なくなる。

そこで、積層体を袋状にしてポリマー電池本体を収納するパウチタイプまたは、前記積層体をプレス成形して凹部を形成し、該凹部にポリマー電池本体を収納するエンボスタイプが開発されている。エンボスタイプは、パウチタイプと比較して、よりコンパクトな包装体を得られる。いずれのタイプの外装体であっても、ポリマー電池としての防湿性あるいは耐突き刺し性等の強度、絶縁性等は、ポリマー電池の外装体として欠かせないものである。

そして、ポリマー電池用包装材料としては、少なくとも、基材層、バリア層、ヒートシール性フィルム層からなる積層体とする。そして、前記各層の層間の接着強度が、ポリマー電池の外装体として必要な性質に影響をあたえることが確認されている。例えば、バリア層とヒートシール性フィルム層との接着強度が不十分であると、外部から水分の浸入の原因となり、ポリマー電池を形成する成分中の電解質と前記水分との反応により生成するフッ化水素酸により前記アルミニウム面が腐食して、バリア層とヒートシール性フィルム層との間にデラミネーションが発生する。また、前記エンボスタイプの外装体とする際に、前記積層体をプレス成形して凹部を形成するが、この成形の際に最外層とバリア層との間にデラミネーションが発生することがある。

そこで、本発明者らは、アルミニウム面に対して、酸変性ポリプロピレンのエマルジョンを塗布、焼付けして皮膜を形成し、酸変性ポリプロピレン樹脂を接着樹脂とするサンドイッチラミネート法によりヒートシール性フィルムをラミネートすると、接着強度は改善されることを確認したが、前記酸変性ポリプロピレンのエマルジョンコート後の焼付けに時間がかかり生産効率が良くなかった。

本発明の目的は、ポリマー電池包装に用いる材料として、ポリマー電池本体の保護物性ととともに、生産性の良い製造方法を提供することである。

【0004】



## 【課題を解決するための手段】

本発明は、少なくとも基材層、接着層、化成処理層、アルミニウム、化成処理層、接着樹脂層、最内樹脂層からなり、前記接着樹脂層が酸変性ポリプロピレン樹脂を主成分とし、前記最内樹脂層が少なくともエチレンとブテンとプロピレンの3成分共重合体からなるターポリマーを含み、接着樹脂層および最内樹脂層が共押出し製膜された層であることを特徴とするポリマー電池用包装材料であって、化成処理がリン酸クロメート処理であること、前記接着樹脂が酸変性ポリプロピレン樹脂、最内層樹脂がエチレンとブテンとプロピレンの3成分共重合体からなるターポリマーであること、前記接着樹脂が酸変性PP樹脂、ヒートシール性フィルム層がターポリマー樹脂を5%以上含むポリプロピレン樹脂層からなること、前記接着樹脂が酸変性PP樹脂、ヒートシール性フィルム層がターポリマー樹脂を5%以上含むポリプロピレン樹脂層を少なくとも1層有する多層構成からなること、前記接着樹脂がターポリマー樹脂を5%以上含む酸変性PP樹脂からなること、少なくとも基材層、接着層、アルミニウム、化成処理層、接着樹脂層、最内樹脂層からなり、前記接着樹脂層が酸変性ポリプロピレン樹脂を主成分とし、前記最内樹脂層が少なくともエチレンとブテンとプロピレンの3成分共重合体からなるターポリマーを含むものであること、前記接着樹脂層および最内樹脂層が共押出し製膜された層であることを含むものである。また、アルミニウムの両面に化成処理を施し、基材と前記化成処理を施した一方の面とをドライラミネートした後、前記化成処理を施した他の面に接着樹脂、最内樹脂を共押出し製膜して積層体とし、得られた積層体を後加熱により、前記接着樹脂が、その軟化点以上になる条件で加熱することを特徴とするポリマー電池用包装材料の製造方法である。

## 【0005】

## 【発明の実施の形態】

本発明は、防湿性、耐内容物性、及び、生産性のよいポリマー電池用包装材料であって、バリア層の両面に化成処理を施し、バリア層の内容物側に接着樹脂層および最内樹脂層を共押出し法を用いて製膜し、その後、加熱により接着強度を向上することを特徴とする。

図 1 は、本発明のポリマー電池用包装材料における積層体の構成を説明する断面図である。図 2 は、ポリマー電池のパウチタイプの外装体を説明する斜視図である。図 3 は、ポリマー電池のエンボスタイプの外装体を説明する斜視図である。

図 4 は、エンボスタイプにおける成形を説明する、(a) 斜視図、(b) エンボス成形された外装体本体、(c)  $X_2-X_2$  部断面図、(d)  $Y_1$  部拡大図である。図 5 は、ポリマー電池用包装材料を製造する共押出しラミネート法を説明する装置概念図である。図 6 は、ポリマー電池用包装材料とタブとの接着における接着性フィルムの装着方法を説明する斜視図である。

#### 【 0 0 0 6 】

ポリマー電池用包装材料が、例えばナイロン／接着層／アルミニウム／接着層／キャストポリプロピレンであり、前記接着層がドライラミネート法により形成されていると、ポリマー電池の外装体がエンボスタイプの場合、プレス成形において、前記側壁部においてアルミニウムと基材層との間が剥離するデラミネーションがおこることが多く、また、ポリマー電池本体を外装体に収納してその周縁をヒートシールする部分においてもデラミネーションの発生があった。

また、電池の構成要素である電解質と水分との反応により生成するフッ化水素により、アルミニウムの内面側表面が侵され、デラミネーションを起こすことがあった。

また、成形段階でキャストポリプロピレン層のシール面側表層部分にクラックが入り、そのクラック部分からアルミニウムの腐食を促進させる場合があった。

さらに、積層体を折り曲げ加工したとき、キャストポリプロピレン層にクラックが入る場合があった。

#### 【 0 0 0 7 】

そこで、本発明者らは、エンボス成形時、ヒートシール時において、デラミネーションの発生のない積層体であって、また、耐内容物性のあるポリマー電池用の外装体として満足できる包装材料について鋭意研究の結果、アルミニウムの両面に化成処理を施し、また、アルミニウムの内容物側の化成処理面に、不飽和カルボン酸グラフトランダムプロピレン等の酸変性 PP (以下、PPa と記載することがある) を接着樹脂層として設け、および最内層としてエチレンとブテンと

プロピレンの3成分共重合体からなるターポリマー（以下、T-P Pと記載することがある）とすることで、前記課題を解決できることを見出し本発明を完成するに到った。さらに、その製造方法としてアルミニウムの両面に化成処理を施し、また、アルミニウムの内容物側の化成処理面に、不飽和カルボン酸グラフトランダムプロピレン等の酸変性P P（以下、P P aと記載することがある）を接着性樹脂としてターポリマー樹脂とともに共押し出し法により積層した後、得られた積層体を後加熱することによって、前記課題を解決できることを見出し本発明を完成するに到った。

## 【0008】

本発明のポリマー電池用包装材料の層構成は、図1に示すように、少なくとも基材層11、接着層16、化成処理層15（1）、アルミニウム12、化成処理層15（2）、接着樹脂層13、最内層（エチレンとブテンとポリプロピレンの3成分共重合からなるターポリマーフィルム）14からなる積層体であり、前記接着樹脂層13と最内層とが共押し出し法により製膜されること、得られる積層体を後述する後加熱により接着強度の向上を図ったものである。

## 【0009】

本発明は、図1に示すように、バリア層12の両面に化成処理層15を設けること、エチレンとブテンとポリプロピレンの3成分共重合からなるターポリマーフィルム14をバリア層12の内面側に、接着樹脂13と最内層14を共押し出して積層し、さらに、形成された積層体を後加熱により、接着樹脂の軟化点以上に加熱するものである。

## 【0010】

ポリマー電池用包装材料はポリマー電池本体を包装する外装体であって、その外装体の形式によって、図2に示すようなパウチタイプと、図3に示すようなエンボスタイプとがある。前記パウチタイプには、三方シール、四方シール等およびピロータイプ等の袋形式があるが、図2は、ピロータイプとして例示している。

また、前記エンボスタイプとしては、図3（a）に示すように、片面に凹部を形成しても良いし、図3（b）に示すように、両面に凹部を形成してポリマー電

池本体を収納して周縁の四方をヒートシールして密封しても良い。また、図 3 (c) に示すような折り部をはさんで両側に凹部形成して、ポリマー電池を収納して 3 辺をヒートシールする形式もある。

本発明におけるポリマー電池用包装材料の層構成は、図 1 に示すように、少なくとも最外層、化成処理層、バリア層、化成処理層、接着樹脂層および最内層からなる積層体であり、前記最内層は、接着樹脂層とともに共押出し法を用いて積層するものである。そして、前記最内層は未延伸のエチレンとブテンとポリプロピレンの 3 成分共重合からなるターポリマー（以下、T-P-P）からなるものである。そして、エンボスタイプの外装体の場合には、ポリマー電池本体を包装する収納部となる凹部を形成するために成形性の優れた積層体であることが要求される。次に、積層体の各層を構成する材料および貼り合わせについて説明する。

#### 【0011】

本発明における前記最外層は、延伸ポリエステルまたはナイロンフィルムからなるが、この時、ポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、共重合ポリエステル、ポリカーボネート等が挙げられる。またナイロンとしては、ポリアミド樹脂、すなわち、ナイロン 6、ナイロン 6, 6、ナイロン 6 とナイロン 6, 6 との共重合体、ナイロン 6, 10、ポリメタキシリレンアジパミド (MXD 6) 等が挙げられる。

#### 【0012】

前記最外層は、ポリマー電池として用いられる場合、ハードと直接接触する部位であるため、基本的に絶縁性を有する樹脂層がよい。フィルム単体でのピンホールの存在、および加工時のピンホールの発生等を考慮すると、最外層は  $6 \mu\text{m}$  以上の厚さが必要であり、好ましい厚さとしては  $12 \sim 25 \mu\text{m}$  である。

#### 【0013】

本発明においては、最外層は耐ピンホール性および電池の外装体とした時の絶縁性を向上させるために、積層化することも可能である。

最外層を積層体化する場合、最外層が 2 層以上の樹脂層を少なくとも一つを含み、各層の厚みが  $6 \mu\text{m}$  以上、好ましくは、 $12 \sim 25 \mu\text{m}$  である。最外層を積

層化する例としては、図示はしないが次の 1) ~ 7) が挙げられる。

- 1) 延伸ポリエチレンテレフタレート／延伸ナイロン
- 2) 延伸ナイロン／延伸延伸ポリエチレンテレフタレート

また、包装材料の機械適性（包装機械、加工機械の中での搬送の安定性）、表面保護性（耐熱性、耐電解質性）、2次加工としてポリマー電池用の外装体をエンボスタイプとする際に、エンボス時の金型と最外層との摩擦抵抗を小さくする目的で、最外層を多層化、最外層表面にフッ素系樹脂層、アクリル系樹脂層、シリコン系樹脂層等を設けることが好ましい。例えば、

- 3) フッ素系樹脂／延伸ポリエチレンテレフタレート（フッ素系樹脂は、フィルム状物、または液状コーティング後乾燥で形成）
- 4) シリコン系樹脂／延伸ポリエチレンテレフタレート（シリコン系樹脂は、フィルム状物、または液状コーティング後乾燥で形成）
- 5) フッ素系樹脂／延伸ポリエチレンテレフタレート／延伸ナイロン
- 6) シリコン系樹脂／延伸ポリエチレンテレフタレート／延伸ナイロン
- 7) アクリル系樹脂／延伸ナイロン（アクリル系樹脂はフィルム状、または液状コーティング後乾燥で硬化）

#### 【 0 0 1 4 】

前記バリア層 1 2 は、外部からポリマー電池の内部に特に水蒸気が浸入することを防止するための層で、バリア層単体のピンホール、及び加工適性（パウチ化、エンボス成形性）を安定化し、かつ耐ピンホールをもたせるために厚さ 1 5  $\mu$  m 以上のアルミニウム、ニッケルなどの金属、又は、無機化合物、例えば、酸化珪素、アルミナ等を蒸着したフィルムなども挙げられるが、バリア層として好ましくは厚さが 2 0 ~ 8 0  $\mu$  m のアルミニウムとする。

ピンホールの発生をさらに改善し、ポリマー電池の外装体のタイプをエンボスタイプとする場合、エンボス成形におけるクラックなどの発生のないものとするために、本発明者らは、バリア層として用いるアルミニウムの材質が、鉄含有量が 0. 3 ~ 9. 0 重量%、好ましくは 0. 7 ~ 2. 0 重量%とすることによって、鉄を含有していないアルミニウムと比較して、アルミニウムの展延性がよく、積層体として折り曲げによるピンホールの発生が少なくなり、かつ前記エンボス

タイプの外装体を成形する時に側壁の形成も容易にできることを見出した。前記鉄含有量が、0.3重量%未満の場合は、ピンホールの発生の防止、エンボス成形性の改善等の効果が認められず、前記アルミニウムの鉄含有量が9.0重量%を超える場合は、アルミニウムとしての柔軟性が阻害され、積層体として製袋性が悪くなる。

#### 【0015】

また、冷間圧延で製造されるアルミニウムは焼きなまし（いわゆる焼鈍処理）条件でその柔軟性・腰の強さ・硬さが変化するが、本発明において用いるアルミニウムは焼きなましをしていない硬質処理品より、多少または完全に焼きなまし処理をした軟質傾向にあるアルミニウムがよい。

前記、アルミニウムの柔軟性・腰の強さ・硬さの度合い、すなわち焼きなましの条件は、加工適性（パウチ化、エンボス成形）に合わせ適宜選定すればよい。たとえば、エンボス成形時のしわやピンホールを防止するためには、成形の程度に応じた焼きなましされた軟質アルミニウムを用いることができる。

#### 【0016】

本発明の課題に対して、本発明者らは、鋭意研究の結果、ポリマー電池用包装材料のバリア層であるアルミニウム表、裏面に化成処理を施すことによって、前記包装材料として満足できる積層体とすることができた。前記化成処理とは、具体的にはリン酸塩、クロム酸塩、フッ化物、トリアジンチオール化合物等の耐酸性皮膜を形成することによってエンボス成形時のアルミニウムと基材層との間のデラミネーション防止と、ポリマー電池の電解質と水分とによる反応で生成するフッ化水素により、アルミニウム表面の溶解、腐食、特にアルミニウムの表面に存在する酸化アルミが溶解、腐食することを防止し、かつ、アルミニウム表面の接着性（濡れ性）を向上させ、エンボス成形時、ヒートシール時の基材層とアルミニウムとのデラミネーション防止、電解質と水分との反応により生成するフッ化水素によるアルミニウム内面側でのデラミネーション防止効果が得られた。

各種の物質を用いて、アルミニウム面に化成処理を施し、その効果について研究した結果、前記耐酸性皮膜形成物質のなかでも、フェノール樹脂、フッ化クロム（3）化合物、リン酸の3成分から構成されたものを用いるリン酸クロメート

処理が良好であった。

【0017】

前記化成処理は、ポリマー電池の外装体がパウチタイプの場合には、アルミニウムの最内層側の片面だけでよい。

ポリマー電池の外装体がエンボスタイプの場合には、アルミニウムの両面に化成処理することによって、エンボス成形の際のアルミニウムと基材層との間のデラミネーションを防止することができる。アルミニウムの両面に化成処理した積層体をパウチタイプに用いてもよい。

【0018】

本発明のポリマー電池用包装材料におけるバリア層12より内面側は、図5に示すような装置を用いて共押出し法により形成するものであり、アルミニウムの化成処理面に、接着樹脂13と最内樹脂14とを共押出しにより製膜され接着される。そして、最内樹脂層14同士がヒートシール性を有し、耐熱性、防湿性およびプレス成形性などの必要物性を有するエチレンとブテンとポリプロピレンの3成分共重合からなるターポリマー樹脂を用いることが望ましい。そして、アルミニウムの化成処理面に対して接着性のよい酸変性PPとターポリマーとを共押出しして、前記酸変性PP層をアルミニウム側にして積層体とする。

【0019】

本発明のポリマー電池用包装材料においては、アルミニウムの内容物側の化成処理面に、不飽和カルボン酸グラフトランダムプロピレン等の酸変性PP（以下、PPaと記載することがある）層を設ける。該酸変性PP層を設けることによって、アルミニウムを腐食することを防止し、また最内層であるターポリマーの接着を安定化させる効果がある。

【0020】

また、アルミニウムの化成処理面に、酸変性PPと最内層とを共押出しすると、ラミネート加工としての生産性は優れているが、その接着強度はポリマー電池用包装材料として用いる場合に必要な強度が得られない。

そこで、本発明者らは、安定した接着強度を示す積層方法について鋭意研究の結果、基材層と両面に化成処理したバリア層の片面とをドライラミネートし、バ

リア層の他の面に酸変性PPからなる接着樹脂と最内層となるエチレンとブテンとポリプロピレンの3成分共重合からなるターポリマーを共押出し法にて積層体とした後、該積層体を前記接着樹脂がその軟化点以上になる条件に加熱することによって、所定の接着強度を有する積層体とすることができた。

前記加熱の具体的な方法としては、熱ロール接触式、熱風式、近または遠赤外線等の方法があるが、本発明においてはいずれの加熱方法でもよく、前述のように、接着樹脂がその軟化点温度以上に加熱できればよい。

#### 【0021】

また、別の方法としては、前記、共押出しラミネートの際に、アルミニウムの最内層側の表面温度が酸変性PP樹脂の軟化点に到達する条件に加熱することによっても接着強度の安定した積層体とすることができた。

#### 【0022】

前記酸変性PPは(1)ビガット軟化点115℃以上、融点150℃以上のホモタイプ、(2)ビガット軟化点105℃以上、融点130℃以上のエチレン-プロピレンとの共重合体(ランダム共重合タイプ)(3)融点110℃以上であるエチレン-ブテン-プロピレン共重合体(ターポリマー)をベースレジンとし、不飽和カルボン酸を用い酸変性重合した単体又はブレンド物である。

また、前記前記酸変性PPには、密度が $900\text{ kg/m}^3$ 以下の低結晶性のエチレン-ブテン共重合体、低結晶性のプロピレン-ブテン共重合体、あるいは、非晶性のエチレン-プロピレン共重合体、非晶性のプロピレン-エチレン共重合体やエチレン-ブテン-プロピレン共重合体等を5%以上添加して柔軟性を付与し、耐折り曲げ性の向上、成形時でのクラック防止を行ってもよい。

#### 【0023】

さらに、前記酸変性PPには、エチレンとブテンとプロピレンの3成分共重合体からなるターポリマーを5%以上含む添加することでさらに柔軟性を付与し、耐折り曲げ性の向上、成形時でのクラック防止を行うことも良い。

#### 【0024】

本発明のポリマー電池用包装材料の積層体として、前記、基材層、バリア層、最内層(T-PP)の他に、バリア層と最内層との間に中間層を設けてもよい。



中間層は、ポリマー電池用包装材料としての強度向上、バリア性の改善安定化などのために積層されることがある。

【 0 0 2 5 】

本発明の積層体における前記の各層には、適宜、製膜性、積層化加工、最終製品2次加工（パウチ化、エンボス成形）適性を向上、安定化する目的のために、コロナ処理、ブラスト処理、酸化処理、オゾン処理等の表面活性化処理をしてもよい。

【 0 0 2 6 】

本発明のポリマー電池用包装材料における積層体の最内層には、T-P Pが好適に用いられる。最内層にT-P Pを用いるのは、T-P P同士でのヒートシール性がよいこと、防湿性、耐熱性等のポリマー電池用包装材料の最内層としての要求される保護物性を有し、また、ラミネート加工性の良さ、エンボス成形性の良さ等により、望ましい材質である。

前記T-P Pとしては、厚さ30～100 $\mu$ m、融点（120℃以上）のエチレンとブテンとプロピレンの3成分共重合体からなるターポリマーを用いることが望ましい。好ましくは、ターポリマーを5%以上含むポリプロピレン樹脂層、あるいは、ターポリマーを5%以上含むポリプロピレン樹脂層を少なくとも1層含む多層構成である。その、層構成を具体的に示すと、

- (1) ターポリマー単体
- (2) ターポリマー+ポリプロピレン
- (3) ターポリマー／LLDPE／ターポリマー
- (4) ターポリマー+ポリプロピレン／LLDPE／ターポリマー+ポリプロピレン
- (5) ターポリマー+ポリプロピレン／ポリプロピレン／ターポリマー+ポリプロピレン

---

- (6) ターポリマー+ポリプロピレン／ポリプロピレン+LLDPE／ターポリマー+ポリプロピレン
- (7) ターポリマー+ポリプロピレン／ポリプロピレン+ターポリマー／ターポリマー+ポリプロピレン

{略号等の説明 + : ブレンド、ターポリマーとポリプロピレンとのブレンドの場合、ターポリマーは5%以上とする、/ : 共押出しを示す、ポリプロピレンはいずれもランダム重合タイプである}

#### 【0027】

また、前記T-P Pには、密度が $900\text{ kg/m}^3$ 以下の低結晶性のエチレンーブテン共重合体、低結晶性のプロピレンーブテン共重合体、あるいは、非晶性のエチレンープロピレン共重合体、非晶性のプロピレンーエチレン共重合体等を5%以上添加して柔軟性を付与し、耐折り曲げ性の向上、成形時でのクラック防止を行ってもよい。

#### 【0028】

ただし、T-P Pは金属に対するヒートシール性がないため、ポリマー電池におけるタブ部のヒートシールの際には、図6(a)、図6(b)、図6(c)に示すように、タブと積層体の最内層との間に、金属とT-P Pとの双方に対してヒートシール性を有する接着フィルムを介在させることにより、タブ部での密封性も確実となる。前記接着フィルムは、図6(d)、図6(e)、図6(f)に示すように、タブの所定の位置に巻き付けても良い。

前記接着性フィルムとしては、前記不飽和カルボングラフトポリオレフィン、金属架橋ポリエチレン、エチレンまたはプロピレンとアクリル酸、またはメタクリル酸との共重合体からなるフィルムを用いることができる。

#### 【0029】

本発明のポリマー電池用包装材料における基材とバリア層の化成処理面とは、ドライラミネート法によって貼り合わせることが望ましい。

前記、基材とアルミニウムのリン酸クロメート処理面とのドライラミネートに用いる接着剤としては、ポリエステル系、ポリエチレンイミン系、ポリエーテル系、シアノアクリレート系、ウレタン系、有機チタン系、ポリエーテルウレタン系、エポキシ系、ポリエステルウレタン系、イミド系、イソシアネート系、ポリオレフィン系、シリコン系の各種接着剤を用いることができる。

#### 【0030】

#### 【実施例】

本発明のポリマー電池用包装材料について、実施例によりさらに具体的に説明する。

化成処理は、いずれも、処理液として、フェノール樹脂、フッ化クロム (■) 化合物、リン酸からなる水溶液を、ロールコート法により、塗布し、皮膜温度が 180℃ 以上となる条件において焼き付けた。クロムの塗布量は、 $10 \text{ mg/m}^2$  (乾燥重量) である。

本発明のポリマー電池用包装材料について、実施例によりさらに具体的に説明する。

実施例および比較例共に基材層はナイロン 25  $\mu\text{m}$ 、バリア層はアルミニウム 40  $\mu\text{m}$  とした。

実施例に用いた最内層は、後述のエチレン-ブテン-プロピレン共重合体を含む層とした。

また、エンボスは片面エンボスとし、成形部の凹部 (キャビティ) の形状は、30 mm × 50 mm、深さ 3.5 mm として成形して成形性の評価をした。

実施例中で用いた、酸変性 PP は、軟化点 105℃、融点 146℃ のランダムタイプポリプロピレンベース不飽和カルボン酸変性 PP を用いた。

#### [実施例 1]

アルミニウム 40  $\mu\text{m}$  の両面に化成処理を施し、化成処理した一方の面にナイロン 25  $\mu\text{m}$  をドライラミネート法により貼り合わせ、次に、化成処理した他の面に、厚さ 20  $\mu\text{m}$  の酸変性 PP を接着樹脂として、厚さ 30  $\mu\text{m}$  の次の (1) から (6) からなるエチレン-ブテン-プロピレン共重合体の構成で共押出しラミネート法により積層して検体実施例 1 を得た。

(1) ターポリマー

(2) ターポリマー 5% + PP 95%

(3) ターポリマー 50% + PP 50%

(4) ターポリマー 80% + PP 20%

(5) ターポリマー / PP / ターポリマー

(6) ターポリマー / PP + LLDPPE / ターポリマー

{略号等の説明 + : ブレンド、/ : 共押出し、PP : ランダム重合タイプのポ

リプロピレン、LLDPE：直鎖状低密度ポリエチレン}

得られた積層体をアルミニウムの表面温度が140℃となるように加熱して検体実施例1を得た。

#### 〔実施例2〕

アルミニウム40 $\mu$ mの両面に化成処理を施し、化成処理した一方の面にナイロン25 $\mu$ mをドライラミネート法により貼り合わせ、次に、化成処理した他の面に、厚さ20 $\mu$ mの酸変性PPにターポリマー10%を添加した樹脂と、厚さ30 $\mu$ mの（ターポリマー5%+PP95%）のブレンド樹脂とを共押出しラミネート法により積層して検体実施例2を得た。

#### 〔実施例3〕

アルミニウム40 $\mu$ mの両面に化成処理を施し、化成処理した一方の面にナイロン25 $\mu$ mをドライラミネート法により貼り合わせ、次に、化成処理した他の面に、厚さ20 $\mu$ mの酸変性PPにターポリマー50%を添加した樹脂と、厚さ30 $\mu$ mの（ターポリマー5%+PP95%）のブレンド樹脂とを共押出しラミネート法により積層して検体実施例2を得た。

#### 〔比較例1〕

アルミニウム40 $\mu$ mの両面に化成処理を施し、化成処理した一方の面にナイロン25 $\mu$ mをドライラミネート法により貼り合わせ、次に、化成処理した他の面に、厚さ20 $\mu$ mの酸変性PPと厚さ30 $\mu$ mのポリプロピレン（ホモタイプ、融点151℃）とを共押出しラミネート法により積層し、得られた積層体をアルミニウムの表面温度が150℃となるように加熱して検体比較例1を得た。

#### 〔比較例2〕

アルミニウム40 $\mu$ mの一方の面にナイロン25 $\mu$ mをドライラミネート法により貼り合わせ、次に、アルミニウムの他の面に、厚さ20 $\mu$ m、軟化点120

---

℃の酸変性PPを接着樹脂とし、厚さ30 $\mu$ mで、実施例1で使用した（1）

---

から（6）のターポリマーを含む、構成の樹脂層と共押出しラミネート法により積層体を得、得られた積層体をアルミニウムの表面温度が150℃になる様に加熱して検体比較例2を得た。

<エンボス成形、包装>

得られた各検体はプレス成形し、それぞれポリマー電池本体を包装して下記の評価を行った。

#### ＜評価方法＞

##### 1) 成形時のデラミネーション

成形直後にアルミニウムと基材層とのデラミネーションの有無を確認した。

##### 2) 耐内容物性

保存条件として、各検体を、60℃、90%RHの恒温槽に、7日間保存した後に、アルミニウムとT-P-Pのデラミネーションの有無を確認した。

##### 3) ヒートシール時のデラミネーション

ヒートシール直後にアルミニウムと最内樹脂層とのデラミネーションの有無を確認した。

#### ＜結果＞

実施例1、実施例2および実施例3の積層体においては、成形時、ヒートシール時ともに問題なく、アルミニウムと基材層とのデラミネーションは見られなかった。また、耐内容物性のデラミネーションも無かった。さらに、成形時の最内層のクラックと折り曲げ加工時の最内層のクラックも無かった。

しかし、比較例1においては、成形時、ヒートシール時ともに問題なく、アルミニウムと基材層とのデラミネーションは見られなかった。また、耐内容物性のデラミネーションも無かったが、成形時の最内層のクラックが100検体すべて、折り曲げ加工時の最内層のクラックは100検体中46検体発生していた。

また、比較例2は成形時、ヒートシール時それぞれの段階で100検体の内、48検体において、デラミネーションが見られた。耐内容物性においては、100検体中、すべてにデラミネーションが観察された。また、成形時の最内層のクラックと折り曲げ加工時の最内層のクラック発生は100検体中、観察されなかった。

---

【0031】

#### 【発明の効果】

本発明のポリマー電池用包装材料におけるアルミニウムの両面に施した化成処理によって、エンボス成形時、及びヒートシール時の基材層とアルミニウムとの

間でのデラミネーションの発生を防止することができ、また、ポリマー電池の電解質と水分との反応により発生するフッ化水素によるアルミニウム面の腐食を防止できることにより、アルミニウムとの内容物側の層とのデラミネーションをも防止できる顕著な効果を示す。

また、最内層のT-P Pフィルムは、酸変性P Pを接着性樹脂と共押出し法により積層できるので生産性がよく、また後加熱処理により、ポリマー電池用包装材料としての接着強度を得ることができてポリマー電池の外装体として利用することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

本発明のポリマー電池用包装材料における積層体の構成を説明する断面図である。

##### 【図2】

ポリマー電池のパウチタイプの外装体を説明する斜視図である。

##### 【図3】

ポリマー電池のエンボスタイプの外装体を説明する斜視図である。

##### 【図4】

エンボスタイプにおける成形を説明する、(a)斜視図、(b)エンボス成形された外装体本体、(c)  $X_2-X_2$ 部断面図、(d)  $Y_1$ 部拡大図である。

##### 【図5】

ポリマー電池用包装材料を製造する共押出し法を説明する装置概念図である。

##### 【図6】

ポリマー電池用包装材料とタブとの接着における接着性フィルムの装着方法を説明する斜視図である。

#### 【符号の説明】

- 1 ポリマー電池
- 2 ポリマー電池本体
- 3 セル（蓄電部）
- 4 タブ（電極）

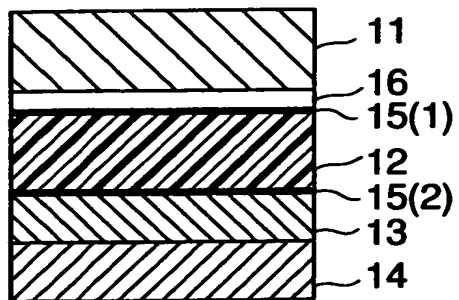
- 5 外装体
  - 6 接着フィルム（タブ部）
  - 7 凹部
  - 8 側壁部
  - 9 シール部
  - 1 0 積層体（ポリマー電池用包装材料）
  - 1 1 基材層
  - 1 2 アルミニウム（バリア層）
  - 1 3 接着樹脂層
  - 1 4 最内層
    - （エチレンとブテンとポリプロピレンの 3 成分共重合  
からなるターポリマーフィルム）
  - 1 5 化成処理層
  - 1 6 接着層
  - 2 0 プレス成形部
  - 2 1 オス型
  - 2 2 メス型
  - 2 3 キャビティ
  - 3 0 共押出しラミネート装置
  - 3 1 押出機
  - 3 2 ダイ
  - 3 3 溶融樹脂膜
  - 3 4 チルロール
  - 3 5 圧着ロール
  - 3 6 積層体
- 
-

特2000-037637

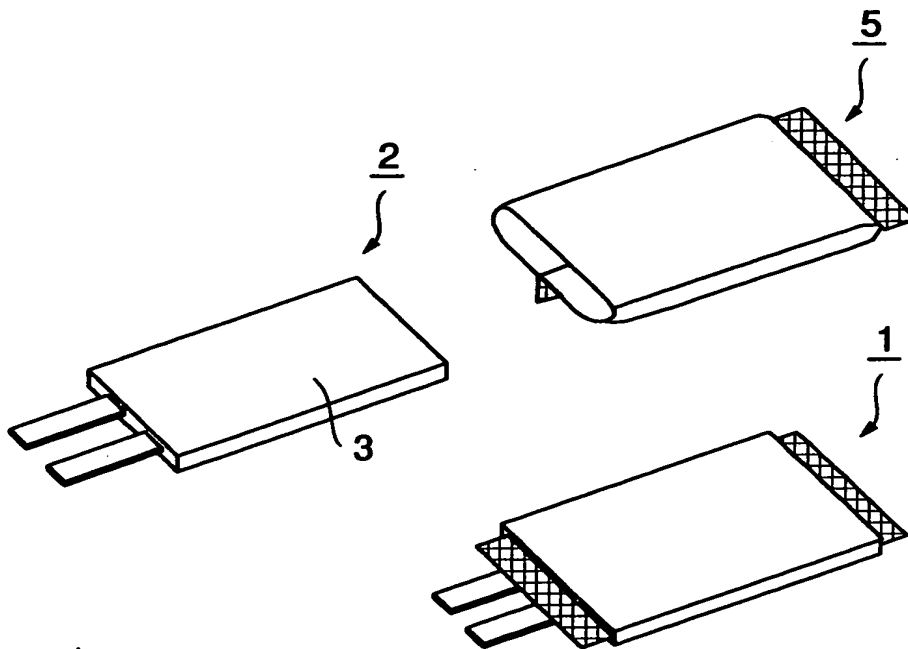


【書類名】 図面

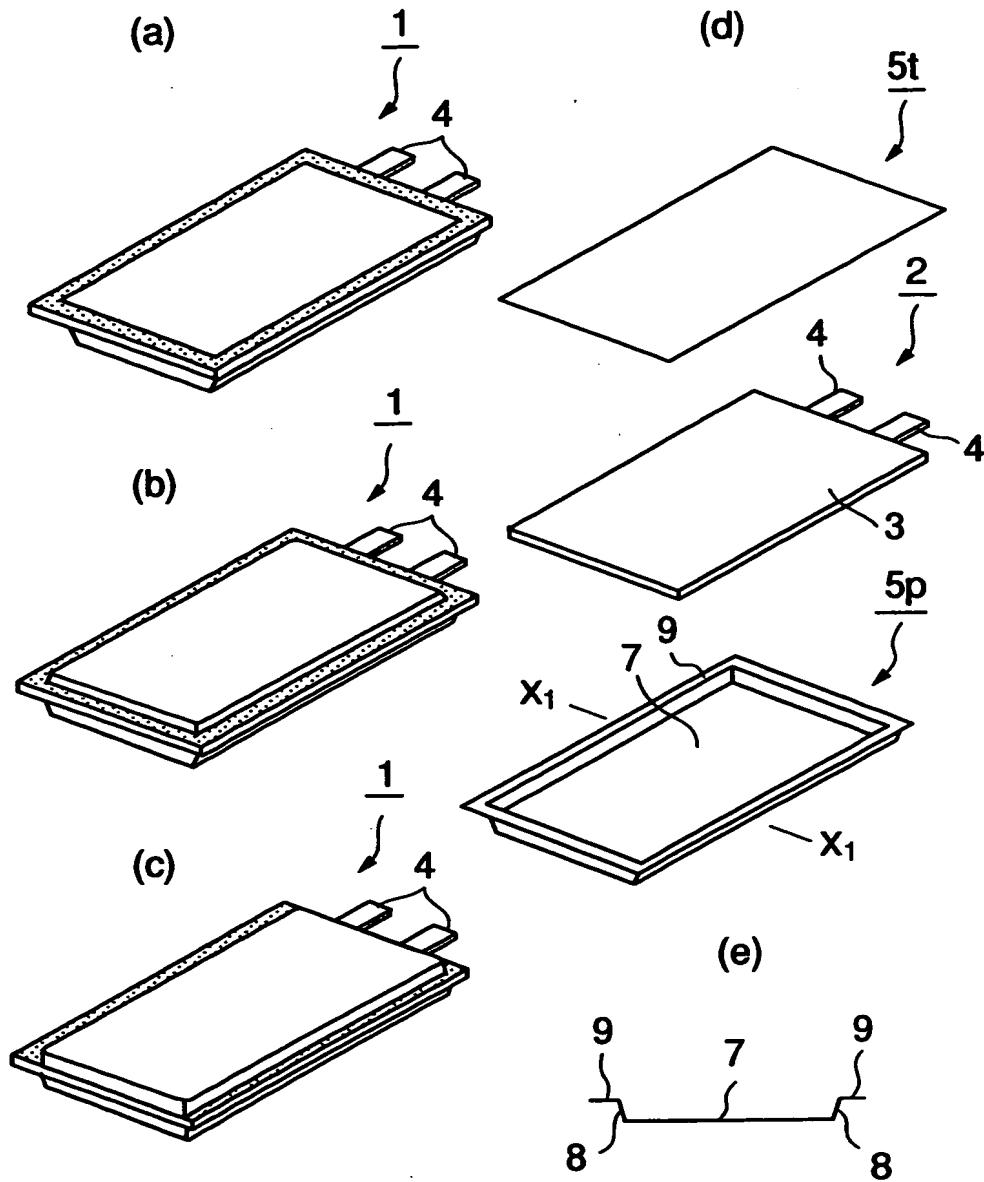
【図 1】



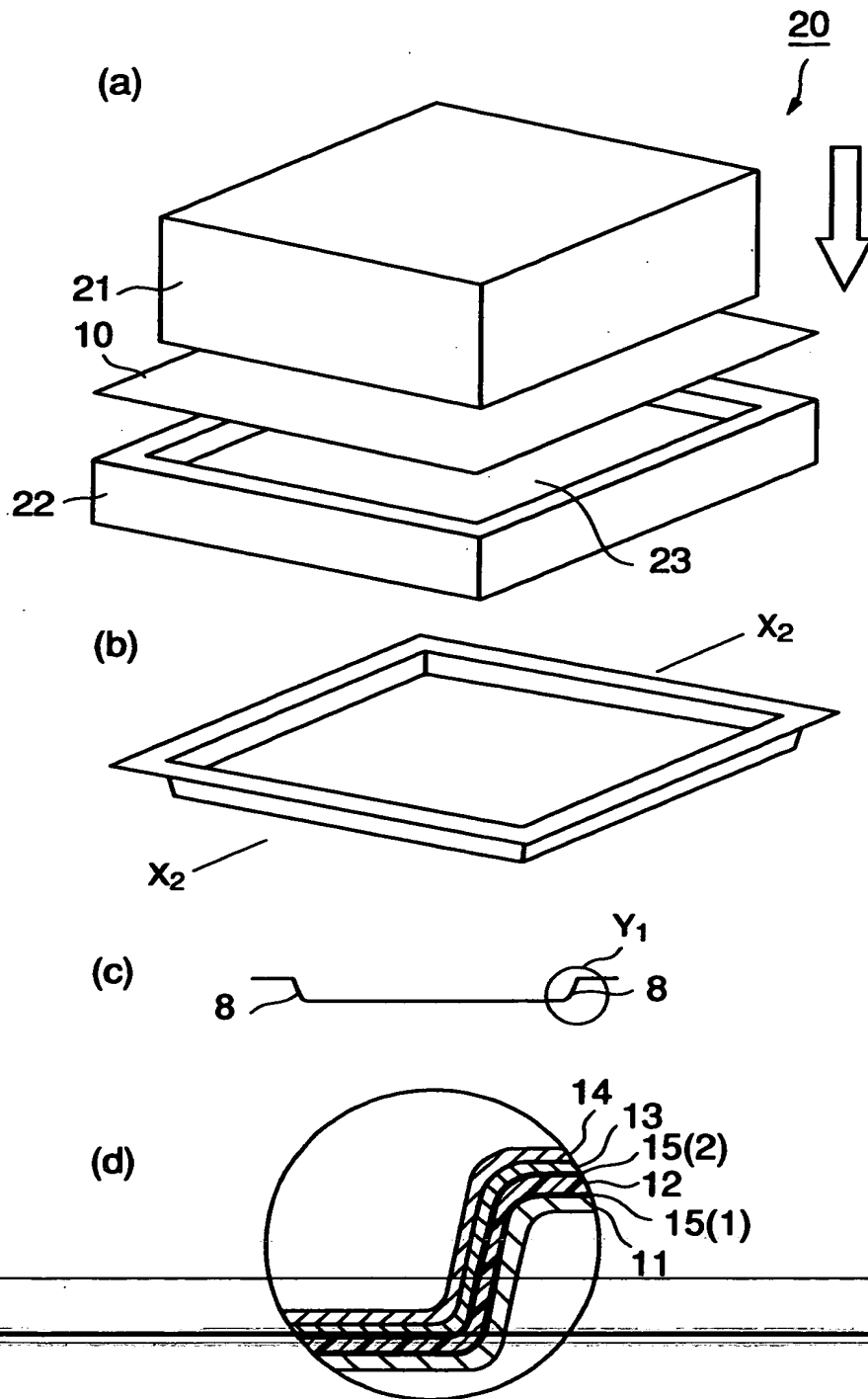
【図 2】



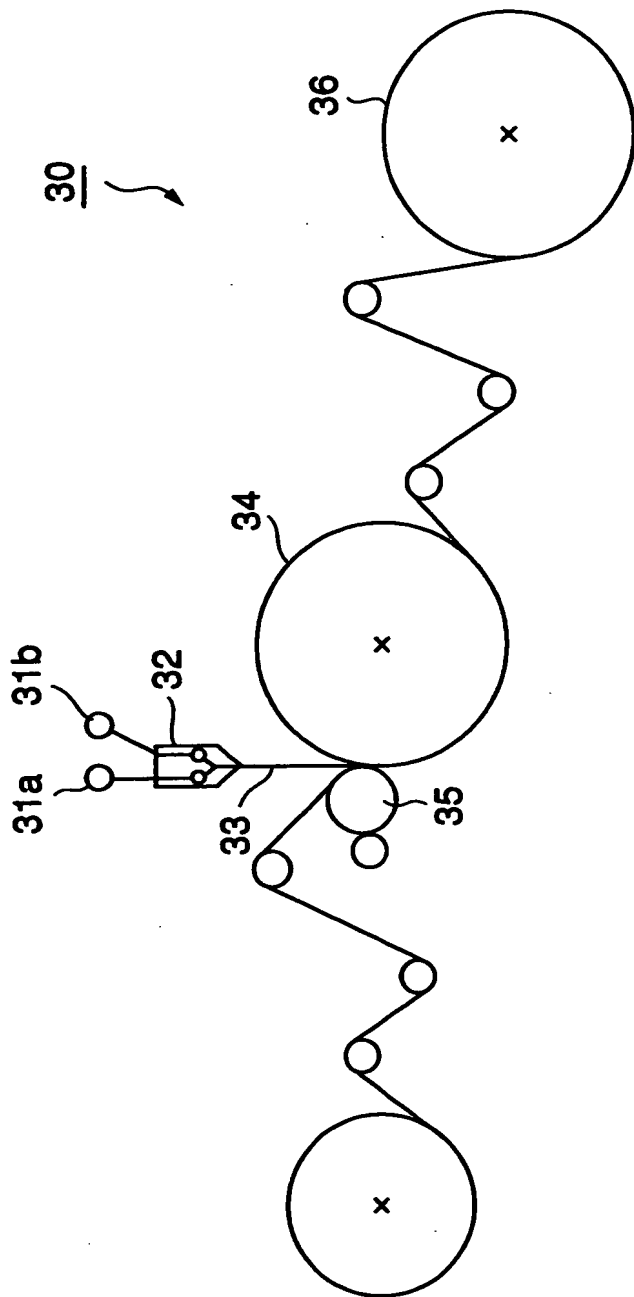
【図 3】



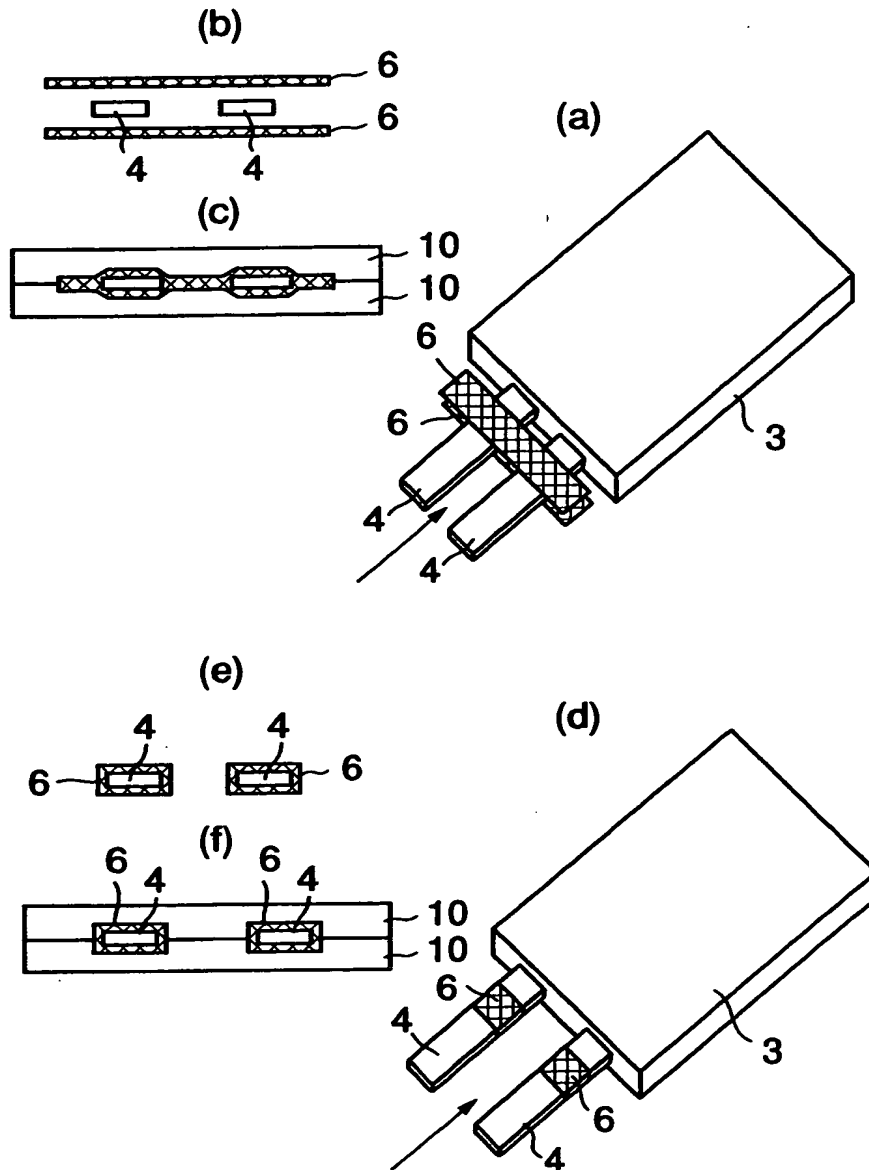
【図 4】



【図5】



【図 6】



【書類名】                      要約書

【要約】

【課題】 ポリマー電池包装に用いる材料として、ポリマー電池本体の保護物性とともに、生産性の良い製造方法を提供する。

【解決手段】 少なくとも基材層、接着層、化成処理層、アルミニウム、化成処理層、接着樹脂層、最内樹脂層からなり、前記接着樹脂層が酸変性ポリプロピレン樹脂を主成分とし、前記最内樹脂層が少なくともエチレンとブテンとプロピレンの3成分共重合体からなるターポリマーを含み、接着樹脂層および最内樹脂層が共押出し製膜された層であることを特徴とするポリマー電池用包装材料であって、その製造方法は、アルミニウムの両面に化成処理を施し、基材と前記化成処理を施した一方の面とをドライラミネートした後、前記化成処理を施した他の面に接着樹脂、最内樹脂を共押出し製膜して積層体とし、得られた積層体を後加熱により、前記接着樹脂が、その軟化点以上になる条件で加熱するものである。

【選択図】                      図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002897]

1. 変更年月日	1990年 8月27日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
氏 名	大日本印刷株式会社

